

Docket # 3905  
USSN: 09/519,408  
A.U.: 2811

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

AB

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 09059762 A

(43) Date of publication of application: 04.03.97

(51) Int. Cl

C23C 14/08  
C03C 17/245  
C23C 14/28

(21) Application number: 07217099

(71) Applicant: MINOLTA CO LTD

(22) Date of filing: 25.08.95

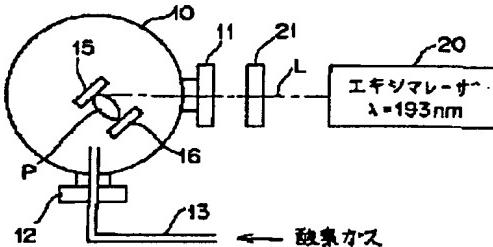
(72) Inventor: HAYAMIZU SHUNICHI  
KAWAI TOMOJI  
TABATA HITOSHI

(54) FORMATION OF ZINC OXIDE THIN FILM

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To form a ZnO thin film excellent in orientation on a glass substrate by a laser abrasion method.

SOLUTION: The temp. of a glass substrate 16 is set optionally in the range of 200 to 700°C, and the pressure of gaseous oxygen in a film forming chamber 10 is set optionally in the range of  $7 \times 10^{-5}$  to  $1 \times 10^{-2}$  Torr. Laser light L is introduced from a window part 11 into the film forming chamber 10, and a ZnO target 15 is irradiated therewith. This target 15 releases film forming materials (neutral atoms, molecules and ions), and these film forming materials are deposited and crystallized on the glass substrate 16 to form the objective ZnO thin film.



COPYRIGHT: (C)1997,JPO

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-59762

(43) 公開日 平成9年(1997)3月4日

(51) Int. C1.	識別記号	府内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 3 C	14/08		C 2 3 C 14/08	C
C 0 3 C	17/245		C 0 3 C 17/245	A
C 2 3 C	14/28		C 2 3 C 14/28	

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全5頁)

(21) 出願番号 特願平7-217099  
(22) 出願日 平成7年(1995)8月25日

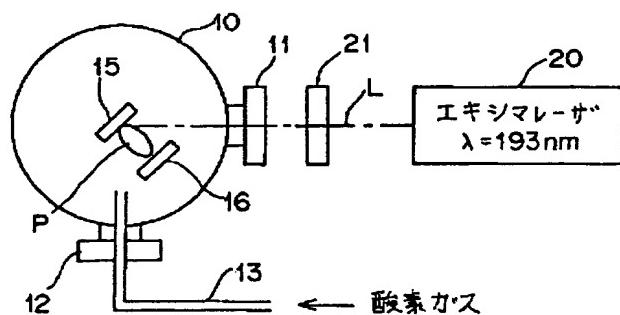
(71) 出願人 000006079  
ミノルタ株式会社  
大阪府大阪市中央区安土町二丁目3番13号  
大阪国際ビル  
(72) 発明者 速水 俊一  
大阪府大阪市中央区安土町二丁目3番13号  
大阪国際ビル ミノルタ株式会社内  
(72) 発明者 川合 知二  
大阪府箕面市小野原東5-26-15-615  
(72) 発明者 田畠 仁  
大阪府茨木市下穂積2-1-10-303  
(74) 代理人 弁理士 森下 武一

(54) 【発明の名称】 ZnO薄膜形成方法

(57) 【要約】

【課題】 配向性が優れているZnO薄膜をガラス基板上に形成する。

【解決手段】 ガラス基板16の温度を200~700°Cの範囲内で任意に設定し、かつ成膜室10内の酸素ガス圧を $7 \times 10^{-6}$ ~ $1 \times 10^{-2}$  Torrの範囲内で任意に設定する。レーザ光Lは窓部11から成膜室10へ導入され、ZnOターゲット15を照射する。ターゲット15はレーザ光の照射によって成膜材料(中性原子、分子、イオン)を放出し、これらの成膜材料はガラス基板16上に堆積/結晶化してZnO薄膜を形成する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 レーザアブレーション法によって基板上に成膜材料を堆積／結晶化して薄膜を形成する方法において、

ガス圧が $7 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-2}$ Torrの酸素ガス雰囲気中で、ZnOターゲットから放出された成膜材料を、基板温度が200~700°Cのガラス基板上に到達させ、このガラス基板上にZnO薄膜を形成することを特徴とするZnO薄膜形成方法。

【請求項2】 前記ZnOターゲットが、異種物を混合したZnOターゲットであることを特徴とする請求項1記載のZnO薄膜形成方法。

【請求項3】 レーザアブレーション法によって基板上に成膜材料を堆積／結晶化して薄膜を形成する方法において、

異種物を混合したZnOターゲットから放出された成膜材料を、ガラス基板上に到達させ、このガラス基板上にZnO薄膜を形成することを特徴とするZnO薄膜形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ZnO薄膜形成方法、詳しくは、レーザアブレーション法を利用してガラス基板上に成膜材料を堆積／結晶化してZnO薄膜を形成する方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、良質で高結晶性、高特性の強誘電体及び圧電体の薄膜を形成する方法の一つとして、レーザアブレーション法が注目されている。レーザアブレーション法は、レーザ光を固体のターゲットに照射し、放出された中性原子、分子、イオンを基板上に堆積／結晶化して薄膜を形成する方法である。

【0003】このレーザアブレーション法が注目されているのは、主に以下の理由による。

(1) 成膜室の外部からレーザ光が導入されるために成膜室の内部を結晶の成長に適した雰囲気、圧力に調整できる。(2) ターゲットのみから成膜材料が放出されるために不純物のない薄膜が得られる。(3) 圧力、基板温度、成膜速度等のパラメータを独立に選択できる。

【0004】一方、薄膜形成方法としては、別にスパッタリング法、CVD法等が知られている。そして、ZnO薄膜の形成には、従来より、スパッタリング法あるいはCVD法が採用されている。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、スパッタリング法やCVD法によって形成されるZnO薄膜は、膜厚が薄い(具体的には約200nm)と、結晶性及び配向性が悪いという問題があった。特に、基板としてガラス基板を使用した場合には、ガラス基板がアモルファス基板であるため、膜厚が約200nmで、かつ配

向性の優れたZnO薄膜を基板上に形成することは不可能であった。

【0006】そこで、本発明の目的は、配向性が優れている薄膜をガラス基板上に形成することができるZnO薄膜形成方法を提供することにある。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】以上の目的を達成するため、本発明に係るZnO薄膜形成方法は、ガス圧が $7 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-2}$ Torrの酸素ガス雰囲気中で、ZnOターゲットから放出された成膜材料を、基板温度が200~700°Cのガラス基板上に到達させ、このガラス基板上にZnO薄膜を形成することを特徴とする。

【0008】さらに、本発明に係るZnO薄膜形成方法は、異種物を混合したZnOターゲットから放出された成膜材料を、ガラス基板上に到達させ、このガラス基板上にZnO薄膜を形成することを特徴とする。異種物としては、例えばCu, Al等が用いられる。

## 【0009】

【発明の実施の形態】以下、本発明に係るZnO薄膜形成方法の実施形態について添付図面を参照して説明する。

【第1実施形態】図1はレーザアブレーション装置を示す。この装置は、成膜室10内にターゲット15と基板16を所定の間隔で設置し、光源ユニット20から放射されたレーザ光Lをレンズ21を介して窓部11から成膜室10内に導入し、ターゲット15を照射するように構成されている。成膜室10には成膜室10内を真空にするための排気口12が設けられており、この排気口12に排気装置(図示せず)が連結されている。さらに、成膜室10内に酸素ガスを供給するためのガス供給管13が成膜室10に連結されている。

【0010】ターゲット15としては、純度が99.999%のZnO粉末を約200kg/cm<sup>2</sup>でプレス成形した後、1000°Cの温度で24時間焼成した焼結ZnOターゲットが使用される。ZnOターゲット15は成膜室10内の中央付近に配置され、基板16はZnOターゲット15に平行に向かい合わせて配置される。ZnOターゲットと基板16の距離は30mmである。基板16としては、ガラス基板(コーニング社製、品番:#7059)が使用される。ガラス基板16は、中性洗剤にて5分間、純水にて5分間、アセトンにて5分間の順に超音波洗浄された後、成膜室10内にセットされる。

【0011】次に、成膜室10内を $1 \times 10^{-6}$ Torrまで真空排気した後、酸素ガスを所定の圧力になるまで成膜室10内に供給する。酸素ガスを供給することは、以下の理由による。一般に、レーザアブレーション法によってガラス基板上に形成されたZnO薄膜は、亜鉛と酸素の割合が1:1になりにくく、酸素が若干不足した組成を有する。酸素ガス雰囲気中で成膜すると、この酸

素不足を解消することができるからである。さらに、酸素ガスの一部（約8%）をオゾナイザにてオゾン化した。オゾンは活性化されているため、ZnO薄膜の酸素不足解消効果が酸素より大きいからである。

【0012】次に、ガラス基板16を図示しないヒータにて所定の温度まで加熱した後、レーザ光LをZnOターゲット15に照射させる。光源ユニット20としては、ArFエキシマレーザが使用され、レーザ光Lは周波数が5Hzのパルスレーザで、ターゲット上のエネルギー密度が約1J/cm<sup>2</sup>のものである。レーザ光LがZnOターゲット15を照射すると、ZnOターゲット15から中性原子、分子、イオン等の成膜材料である小粒子が放出されブルームPが形成される。放出された成膜材料はガラス基板16上に堆積し結晶化する。成膜速度は、水晶振動式膜厚計でモニタしながら、4nm/分を維持した。こうして、ガラス基板温度を室温～700℃の範囲内で任意に設定すると共に、酸素ガス圧を7×10<sup>-5</sup>～1×10<sup>-1</sup>Torrの範囲内で任意に設定して、膜厚が200nmのZnO薄膜を種々形成した。

【0013】形成されたZnO薄膜は、X線回折法（θ-2θ法、ロッキングカーブ法）により結晶構造と配向性が評価された。その結果、形成された全てのZnO薄膜は、ガラス基板16上に〈001〉軸が垂直に配向しているC軸配向膜であった。さらに、C軸配向性良さを評価するため、ガラス基板16面に垂直な方向に対する〈001〉軸方向の揺らぎを、〈002〉面からの回折ピークのロッキングカーブ半値幅の値で評価した。図2は成膜条件（基板温度、酸素ガス圧）と半値幅の関係を示すグラフである。図2より、基板温度が200～700℃で、かつ酸素ガス圧が7×10<sup>-5</sup>～1×10<sup>-2</sup>Torrの条件を満足すれば、半値幅が4～5.9°以下のC軸配向性の良好なZnO薄膜が形成されることがわかる。そして、基板温度が360～600℃で、かつ酸素ガス圧が2×10<sup>-4</sup>～2.5×10<sup>-3</sup>Torrの条件を満足すれば、半値幅が1.9°以下のC軸配向性が著しく良好なZnO薄膜が形成されることがわかる。

【0014】図3は膜厚と半値幅の関係を示すグラフである。酸素ガス圧は6×10<sup>-4</sup>Torrで、基板温度が360℃の場合（実線26）と基板温度が500℃の場合（実線27）が示されている。ただし、この場合には膜厚が330～500nmのものまで形成した。この条件であれば、膜厚が50nmという薄い膜から既に配向性の良好なZnO膜が得られる。

【0015】【第2実施形態】第2実施形態に使用されるレーザアブレーション装置は、前記第1実施形態に使用した装置と同様のものであるため、構造についての詳

細な説明は省略する。ターゲット15としては、純度が99.999%のZnO粉末に、純度が99%のCu<sub>2</sub>O粉末を約1.3mol%混ぜたものを約200kg/cm<sup>2</sup>でプレス成形した後、1000℃の温度で24時間焼成した焼結ZnOターゲットが使用される。基板16としては、ガラス基板（コーニング社製、品番：#7059）が使用される。このガラス基板16の表面は前記第1実施形態と同様の洗浄工程を経て処理される。

【0016】次に、ガラス基板16の温度を500℃、酸素ガス圧を6×10<sup>-4</sup>Torrに設定した後、レーザ光LをZnOターゲット15に照射してZnOターゲット15から成膜材料である小粒子を放射する。放射された成膜材料はガラス基板16上に堆積し結晶化する。成膜速度は4nm/分であり、ZnO薄膜の膜厚は200nmとした。

【0017】形成されたZnO薄膜は、X線回折法により結晶構造と配向性が評価された。その結果、形成されたZnO薄膜は、ガラス基板16上に〈001〉軸が垂直に配向しているC軸配向膜であった。さらに、C軸配向性良さを評価するため、ガラス基板16面に垂直な方向に対する〈001〉軸方向の揺らぎを〈002〉面からの回折ピークのロッキングカーブ半値幅の値で評価した。評価結果は、半値幅が3.0°のC軸配向性の良好なZnO薄膜であった。また、形成されたZnO薄膜は抵抗率が10<sup>7</sup>Ωcm以上であり、抵抗値の高い薄膜であった。一般に、ZnO薄膜は、酸素欠陥や格子間Znが原因でドナ性の伝導作用を有するため、高抵抗な薄膜になり難い。ところが、第2実施形態の方法で形成されたZnO薄膜は、薄膜中にCuがアクセプタとして取り込まれることで電荷が打ち消され、高抵抗薄膜になったと考えられる。しかも、異種物であるCuを薄膜中に取り込んでも、C軸配向性が殆んど悪くなかった。この結果、圧電性を利用した表面弹性波素子に適したZnO薄膜が得られる。

【0018】【第3実施形態】第3実施形態に使用されるレーザアブレーション装置は、前記第1実施形態に使用した装置と同様のものであるため、構造についての詳細な説明は省略する。ターゲット15としては、純度が99.999%のZnO粉末に、純度が99.9%のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末を約1.0mol%混ぜたものを約200kg/cm<sup>2</sup>でプレス成形した後、1000℃の温度で24時間焼成した焼結ZnOターゲットが使用される。基板16としては、ガラス基板（コーニング社製、品番：#7059）が使用される。このガラス基板16の表面は前記第1実施形態と同様の洗浄工程を経て処理される。

【0019】次に、ガラス基板16の温度を500℃、酸素ガス圧を6×10<sup>-4</sup>Torrに設定した後、レーザ光LをZnOターゲット15に照射してZnOターゲット15から成膜材料である小粒子を放射する。放射され

た成膜材料はガラス基板16上に堆積し結晶化する。成膜速度は4 nm/分であり、ZnO薄膜の膜厚は200 nmとした。

【0020】形成されたZnO薄膜は、X線回折法により結晶構造と配向性が評価された。その結果、形成されたZnO薄膜は、ガラス基板16上に<001>軸が垂直に配向しているC軸配向膜であった。さらに、C軸配向性良さを評価するため、ガラス基板16面に垂直な方向に対する<001>軸方向の揺らぎを<002>面からの回折ピークのロッキングカーブ半値幅の値で評価した。評価結果は、半値幅が2.8°のC軸配向性の良好なZnO薄膜であった。また、形成されたZnO薄膜は抵抗率が $5 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$ であり、抵抗値の低い薄膜であった。一般に、ZnO薄膜は、酸素欠陥や格子間Znが原因でドナ性の伝導作用を有するが、抵抗率を $10^{-2} \Omega \text{ cm}$ 以下にすることは難しく、薄膜形成後にアニーリング処理等を行なっても容易でない。第3実施形態の方法で形成されたZnO薄膜は、薄膜中にAlがドナとして取り込まれることで低抵抗薄膜になったと考えられる。しかも、異種物であるAlを薄膜中に取り込んで、C軸配向性が殆んど悪くなかった。この結果、透明電極として利用可能なZnO薄膜が得られる。

【0021】【他の実施形態】なお、本発明に係るZnO薄膜形成方法は前記実施形態に限定するものではなく、その要旨の範囲内で種々に変更することができる。特に、光源ユニットとしては、KrFエキシマレーザ、XeClエキシマレーザ、XeFエキシマレーザ等であ

ってもよく、また、レーザ光の周波数やエネルギー密度等は成膜条件に応じて任意に選択できる。

#### 【0022】

【発明の効果】以上の説明で明らかのように、本発明によれば、酸素ガス圧を $7 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-2} \text{ Torr}$ に設定し、かつ、ガラス基板温度を200~700°Cに設定することにより、ガラス基板上にレーザアブレーション法によって配向性が優れているZnO薄膜を形成することができる。

- 10 【0023】また、ZnOターゲットに異種物を混合させることによってZnO薄膜の抵抗率を調整することができる。例えば、ZnOにCuを混合して成るZnOターゲットを使用して形成されるZnO薄膜の抵抗率は高くなり、表面弹性波素子に適したZnO薄膜となる。また、ZnOにAlを混合して成るZnOターゲットを使用して形成されるZnO薄膜の抵抗率は低くなり、透明電極に適したZnO薄膜となる。

#### 【図面の簡単な説明】

- 【図1】本発明に係るZnO薄膜形成方法に使用される20 レーザアブレーション装置を示す概略図。

【図2】成膜条件と半値幅の関係を示すグラフ。

【図3】膜厚と半値幅の関係を示すグラフ。

#### 【符号の説明】

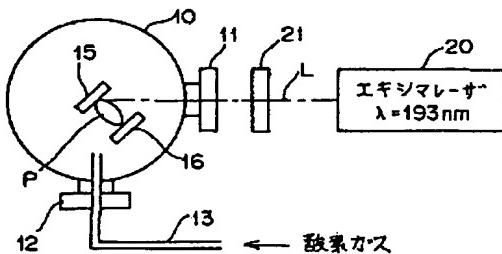
L…レーザ光

10…成膜室

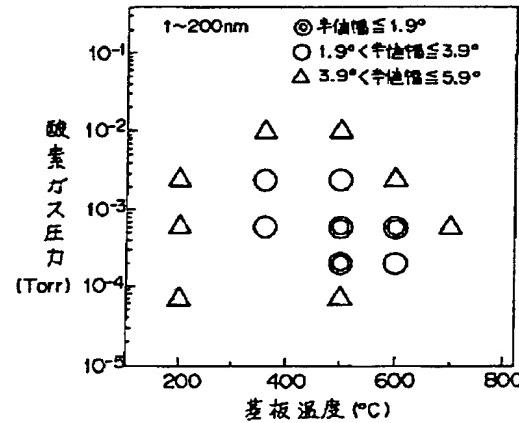
15…ZnOターゲット

16…ガラス基板

【図1】



【図2】



【図3】

